

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C01B 3/38, C10K 3/04, H01M 8/06	AI	(11) 国際公開番号 WO00/61491 (43) 国際公開日 2000年10月19日(19.10.00)
(21) 国際出願番号 PCT JP00 02419 (22) 国際出願日 2000年4月13日(13.04.00) (30) 優先権データ 特願平11-106230 1999年4月14日(14.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP) (72) 発明者、および (75) 発明者、/出願人 (米国についてのみ) 村田清仁(MURATA, Kiyohito)[JP/JP] 成岡孝夫(NARUOKA, Takao)[JP/JP] 鈴木利武(SUZUKI, Toshitake)[JP/JP] 井上雅博(INOUE, Masahiro)[JP/JP] 青山 智(AOYAMA, Satoshi)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi, (JP)		(74) 代理人 吉田研二、外(YOSHIDA, Kenji et al.) 〒180-0004 東京都武蔵野市吉祥寺本町1丁目34番12号 Tokyo, (JP) (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: APPARATUS FOR SELECTIVE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE (54)発明の名称 一酸化炭素選択酸化装置 <div data-bbox="503 1239 1120 1617"> </div> (57) Abstract An apparatus for selective oxidation of carbon monoxide having a reaction vessel filled with a catalyst which catalyses the oxidation of carbon monoxide in preference to that of hydrogen in the oxidation of a hydrogen-rich gas in the presence of oxygen, which provides, at a more downstream point along the stream of the hydrogen-rich gas, a larger cross section and a smaller resistance for the passage of a gas, a smaller amount of the air introduced, a larger number of air-supplying pipes and a smaller cooling effect, that is, wherein a casing having a larger diameter in a more downstream point is employed, and at a more downstream point, a catalyst having a carrier of a larger diameter, air-introducing pipes of a smaller diameter, a large number of air-introducing pipes and a smaller number of cooling pipes are disposed. The apparatus can correspond to the increase of the amount of the gas that accompanies the introduction of air and to the characteristics of the oxidation of carbon monoxide, and thus can be used for achieving a reduced concentration of carbon monoxide in a hydrogen-rich gas, while maintaining a high concentration of hydrogen in the gas.		

(57)要約

酸素の存在下で水素リッチガス中の一酸化炭素を水素に優先して酸化する触媒が充填された反応槽を有する一酸化炭素選択酸化装置において、全体として水素リッチガスの流れに沿って下流側ほど、ガスの流路断面積が大きく、ガスの流路抵抗が小さく、導入される空気量が少なく、導入される空気供給管の本数が多く、冷却効果が小さくなるよう構成する。即ち、下流側ほど、大口径となるケースを用い、反応槽に充填される触媒を大きな粒径の担体に担持させたものを充填し、空気導入管の口径を小さくし、その本数を多くし、冷却水通路の配置数を少なくする。この結果、空気の導入に伴うガス量の増加や一酸化炭素の酸化反応の特性等に対応することができ、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減すると共にその水素濃度を高く維持することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	MA	モロッコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	TD	チュニジア
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MD	モルドバ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ギニア	MG	マダガスカル	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TR	トルコ
BY	白ロシア	GW	ギニア・ビサウ	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MR	モーリタニア	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MZ	モザンビーク	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NL	オランダ	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JF	日本	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮				
DK	デンマーク	KR	韓国				

明細書

一酸化炭素選択酸化装置

技術分野

本発明は、一酸化炭素選択酸化装置に関し、詳しくは、酸素の存在下で水素リッチガス中の一酸化炭素を水素に優先して酸化する触媒が充填された反応槽を有する一酸化炭素選択酸化装置に関する。

背景技術

従来、この種の一酸化炭素選択酸化装置としては、炭化水素系の燃料を水蒸気改質して得られる水素リッチガス中の一酸化炭素をルテニウムやロジウムなどの酸素の存在下で水素に優先して一酸化炭素を酸化する触媒により酸化するものが提案されている（例えば、特開平5-201702号公報など）。この装置では、触媒は細長の鋼管容器に収納されており、この反応容器にその長手方向に沿って水素リッチガスを空気と共に導入するよう構成されており、水素リッチガスが反応容器を通過する間に水素リッチガス中の一酸化炭素を酸化する。

しかしながら、こうした一酸化炭素選択酸化装置では、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を十分に低下させることができないという問題があった。これは、反応容器に水素リッチガス中の一酸化炭素を酸化するのに必要な酸素量を供給しても、反応容器の入り口付近では水素リッチガス中の酸素濃度が高いために一酸化炭素の酸化反応の他に水素の酸化反応も行なわれて一酸化炭素を酸化するための酸素が消費されることに基づく。

こうした問題に対して、酸素の導入量を増加して対処することも考えることができるが、酸素の導入量の増加は酸化される水素量の増加を伴い、水素リッチガス中の水素の含有率を低下させるという問題を生じる。

これらの問題を解決するために、出願人は、触媒を充填した反応槽に水素リッチガスの流れに沿って複数箇所から酸素を供給する一酸化炭素選択酸化装置を提案している（特願平6-204325号）。この装置は、複数箇所から酸素を供

給することにより、水素リッチガス中の酸素濃度を低くして水素の酸化反応を抑制すると共に、反応槽全体を通して一酸化炭素の酸化反応を行なって一酸化炭素濃度の極めて低い水素リッチガスを得るものである。

発明の開示

本発明の一酸化炭素選択酸化装置は、出願人が提案した一酸化炭素選択酸化装置を更に改良するものであり、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を低減することを目的の一つとする。また、本発明の一酸化炭素選択酸化装置は、水素リッチガス中の水素濃度を高く維持することを目的の一つとする。

本発明の一酸化炭素選択酸化装置は、上述の目的の少なくとも一部を達成するために以下の手段を採った。

本発明の第1の一酸化炭素選択酸化装置は、

酸素の存在下で水素リッチガス中の一酸化炭素を水素に優先して酸化する触媒が充填された反応槽を有する一酸化炭素選択酸化装置であって、

前記水素リッチガスの流れに沿って複数箇所から酸素を含有する酸素含有ガスを前記反応槽に供給する酸素含有ガス供給器を備え、

前記反応槽は、前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほどガスの流路断面が大きくなるよう形成されてなる

ことを要旨とする。

この本発明の第1の一酸化炭素選択酸化装置では、酸素含有ガス供給器が、水素リッチガスの流れに対して下流側ほどガスの流路断面が大きくなるよう形成されてなる反応槽に、水素リッチガスの流れに沿って複数箇所から酸素を含有する酸素含有ガスを供給する。反応槽が水素リッチガスの流れに対して下流側ほどガスの流路断面が大きくなるよう形成されているから、酸素含有ガスの供給によって反応槽に流れるガス量が途中で増大しても反応槽の出口側のガスの吐出圧の増大を防止することができ、反応槽内部におけるガスのよどみを解消して一酸化炭素の水素による炭化水素化の反応や二酸化炭素の一酸化炭素化の反応などの反応を防止することができる。この結果、一酸化炭素の酸化反応を円滑に行なうことができる。

こうした本発明の第1の一酸化炭素選択酸化装置では、前記反応槽は、前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど断面積が大きくなるよう形成されたケースを備えるものとすることもできる。

また、本発明の第1の一酸化炭素選択酸化装置において、前記反応槽は、前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほどセル数の少ないモノリス担体に前記触媒を担持させてなるものとすることもできる。こうすれば、反応槽を、水素リッチガスの流れに対して下流側ほどガスの流路断面が大きくなるよう形成することができると共に、水素リッチガスの流れに対して下流側ほど充填された触媒相におけるガスの流路抵抗が小さくなるよう触媒が充填されたものとすることができる。なお、「モノリス担体」とは、ガスの流路を複数に区切る複数のセルからなる担体であり、例えばハニカムチューブなどが該当する。

さらに、本発明の第1の一酸化炭素選択酸化装置において、前記酸素含有ガス供給器を、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど該反応槽への酸素量が少なくなるよう前記酸素含有ガスを供給するものとしたり、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど流路断面の小さな配管により前記酸素含有ガスを供給するものとすることもできる。反応槽における水素リッチガスの流れに対して上流側ほど水素リッチガス中の一酸化炭素濃度が高いため、一酸化炭素の酸化反応は多く生じる。したがって、下流側ほど酸素含有ガス量を少なく供給したり流路断面の小さな配管によって酸素含有ガスを供給することにより、一酸化炭素の酸化反応に対してより適切な酸素量を供給することができるのである。これらの態様の本発明の第1の一酸化炭素選択酸化装置において、前記酸素含有ガス供給器を、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど配管本数を多くして前記酸素含有ガスを供給するものとすることもできる。こうすれば、酸素含有ガスの水素リッチガスへの拡散混合が迅速に行なわれるから、一酸化炭素を効率よく酸化することができる。

あるいは、本発明の第1の一酸化炭素選択酸化装置において、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど該反応槽への冷却効果が低くなるよう該反応槽を冷却する冷却装置を備えるものとすることもできる。前述したように、反応槽における水素リッチガスの流れに対して上流側ほど一酸化炭素

の酸化反応は多く生じるから、上流側ほど発熱して高温となりやすい。したがって、下流側ほど冷却効果が低くなるよう反応槽を冷却することにより反応槽全体の温度を適正な温度でより均一化することができる。この態様の本発明の第1の一酸化炭素選択酸化装置において、前記冷却装置を、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど接触面積が小さな流路により冷却媒体を該反応槽に循環させるものとしたり、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど流路数を少なくして冷却媒体を該反応槽に循環させるものとすることもできる。こうすれば、下流側ほどガスの流路断面を大きい反応槽とすることができる。

本発明の第2の一酸化炭素選択酸化装置は、

酸素の存在下で水素リッチガス中の一酸化炭素を水素に優先して酸化する触媒が充填された反応槽を有する一酸化炭素選択酸化装置であって、

前記水素リッチガスの流れに沿って複数箇所から酸素を含有する酸素含有ガスを前記反応槽に供給する酸素含有ガス供給器を備え、

前記反応槽は、前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど充填された触媒相におけるガスの流路抵抗が小さくなるよう触媒を充填してなる

ことを要旨とする。

この本発明の第2の一酸化炭素選択酸化装置では、酸素含有ガス供給器が、水素リッチガスの流れに対して下流側ほど充填された触媒相におけるガスの流路抵抗が小さくなるよう触媒を充填してなる反応槽に、水素リッチガスの流れに沿って複数箇所から酸素を含有する酸素含有ガスを供給する。反応槽には水素リッチガスの流れに対して下流側ほど充填された触媒相におけるガスの流路抵抗が小さくなるよう触媒が充填されているから、酸素含有ガスの供給によって反応槽に流れるガス量が途中で増大しても反応槽の出口側のガスの吐出圧の増大を防止することができ、反応槽内部におけるガスのよどみを解消して一酸化炭素の水素による炭化水素化の反応や二酸化炭素の一酸化炭素化の反応などの反応を防止することができる。この結果、一酸化炭素の酸化反応を円滑に行なうことができる。

こうした本発明の第2の一酸化炭素選択酸化装置において、前記反応槽は、触媒相におけるガスの流路抵抗が異なるよう前記触媒を充填した複数の充填部を有

するものとすることもできる。

また、本発明の第2の一酸化炭素選択酸化装置において、前記反応槽は、前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほどセル数の少ないモノリス担体に前記触媒を担持させてなるものとすることもできる。こうすれば、反応槽を、水素リッチガスの流れに対して下流側ほどガスの流路断面が大きくなるよう形成することができると共に、水素リッチガスの流れに対して下流側ほど充填された触媒相におけるガスの流路抵抗が小さくなるよう触媒が充填されたものとする事ができる。

さらに、本発明の第2の一酸化炭素選択酸化装置において、前記酸素含有ガス供給器を、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど該反応槽への酸素量が少なくなるよう前記酸素含有ガスを供給するものとしたり、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど流路断面の小さな配管により前記酸素含有ガスを供給するものとする事もできる。反応槽における水素リッチガスの流れに対して上流側ほど水素リッチガス中の一酸化炭素濃度が高いため、一酸化炭素の酸化反応は多く生じる。したがって、下流側ほど酸素含有ガス量を少なく供給したり流路断面の小さな配管によって酸素含有ガスを供給することにより、一酸化炭素の酸化反応に対してより適切な酸素量を供給することができるのである。これらの態様の本発明の第2の一酸化炭素選択酸化装置において、前記酸素含有ガス供給器を、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど配管本数を多くして前記酸素含有ガスを供給するものとする事もできる。こうすれば、酸素含有ガスの水素リッチガスへの拡散混合が迅速に行なわれるから、一酸化炭素を効率よく酸化することができる。

また、本発明の第2の一酸化炭素選択酸化装置において、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど該反応槽への冷却効果が低くなるよう該反応槽を冷却する冷却装置を備えるものとする事もできる。前述したように、反応槽における水素リッチガスの流れに対して上流側ほど一酸化炭素の酸化反応は多く生じるから、上流側ほど発熱して高温となりやすい。したがって、下流側ほど冷却効果が低くなるよう反応槽を冷却することにより反応槽全体の温度を適正な温度でより均一化することかできる。この態様の本発明の第2の一酸化

化炭素選択酸化装置において、前記冷却装置を、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど接触面積が小さな流路により冷却媒体を該反応槽に循環させるものとしたり、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど流路数を少なくして冷却媒体を該反応槽に循環させるものとすることもできる。こうすれば、下流側ほどガスの流路断面を大きい反応槽とすることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施例であるCO選択酸化装置30を備える改質装置20の構成の概略を示す構成図、

図2は、実施例のCO選択酸化装置30の構成の概略を例示する断面図、

図3は、図2の実施例のCO選択酸化装置30のA-A断面を例示する断面図、

図4は、変形例のCO選択酸化装置130の構成の概略を示す断面図、

図5は、モノリス担体の一例としてのハニカムチューブの断面を例示する断面図である。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の実施の形態を実施例を用いて説明する。図1は、本発明の一実施例であるCO選択酸化装置30を備える改質装置20の構成の概略を示す構成図である。改質装置20は、一酸化炭素の許容濃度が低い水素消費機関、例えば固体高分子型燃料電池等へ供給する水素リッチガスを炭化水素系の燃料を水蒸気改質により得る装置であり、炭化水素系の燃料（例えば、メタンなど）と水蒸気と酸素を含有する酸素含有ガス（例えば、空気など）との混合ガスを加熱する加熱部22と、加熱された混合ガスを次式（1）ないし式（3）の反応により水素リッチなガスに改質する改質部24と、改質により得た水素リッチガスを冷却する熱交換部26と、冷却された水素リッチガス中に含まれる副生成物として一酸化炭素を水素に優先して酸化するCO選択酸化装置30とを備える。改質部24における改質反応は600℃ないし800℃程度が効率がよく、CO選択酸化装置30における選択酸化反応は140℃ないし170℃程度が効率よく行なわれ

るために、熱交換部26で水素リッチガスの冷却が行なわれる。したがって、実施例では、CO選択酸化装置30は、改質部24の改質反応により得られる水素リッチガス中の一酸化炭素を酸化するものとして構成されている。

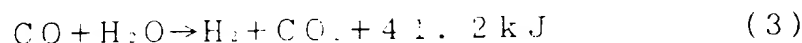
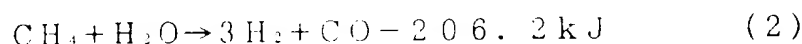
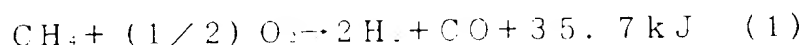


図2は実施例のCO選択酸化装置30の構成の概略を例示する断面図であり、図3は図2の実施例のCO選択酸化装置30のA-A断面を例示する断面図である。図示するように、実施例のCO選択酸化装置30は、CO選択酸化装置30の外壁をなすケース32と、酸素の存在下で水素リッチガス中の一酸化炭素を水素に優先して酸化する触媒が充填された触媒充填部44～48と、水素リッチガスに酸素を含有する酸素含有ガスとしての空気を導入する空気導入管54～58と、触媒充填部44～48を冷却するための冷却媒体としての冷却水通路64～68とを備える。

ケース32は、水素リッチガスの流れに沿って上流側からガスの流路断面積が3段に大きくなる触媒配置部34～38が形成されており、各触媒配置部34～38に対応する触媒充填部44～48が複数配置されている。触媒充填部44～48には、酸素の存在下で水素リッチガス中の一酸化炭素を水素に優先して酸化する触媒（例えば、ルテニウムやロジウムなど）を担持する担体が上流側の触媒充填部ほど密になるよう充填されている。即ち、触媒充填部44には粒径の小さな担体に触媒を担持させたものが充填されており、触媒充填部48には触媒充填部44に充填した担体より粒径の大きな担体に触媒を担持させたものが充填されているのである。勿論、触媒充填部46には、触媒充填部44に充填した担体より粒径が大きく触媒充填部48に充填した担体より粒径の小さな担体に触媒を担持させたものが充填されている。したがって、触媒充填部44～48は、下流側ほどガスの流路断面が大きくなり、かつ、ガスの流路抵抗が小さいものとなる。

空気導入管54～58は、ケース32の各触媒配置部34～38の上流の中央

部に水素リッチガスの流れに対して直交するように配置されている。空気導入管 5 4 ~ 5 8 は、水素リッチガスの流れに沿って下流側ほど空気の流路断面積が小さなものが配置されており、下流ほど空気の供給量が少なくなるようになっている。図 3 に示すように、各空気導入管 5 4 ~ 5 8 は、水素リッチガスの上流側に複数の空気の供給孔 5 4 a ~ 5 8 a が形成されており、水素リッチガスに空気が導入されるようになっている。

冷却水通路 6 4 ~ 6 8 は、図 2 および図 3 に示すように、水素リッチガスの流れと直交する扁平な拡幅した流路として形成されており、各触媒充填部 4 4 ~ 4 8 に積層されるように配置されている。各冷却水通路 6 4 ~ 6 8 は同一の形状であるが、水素リッチガスの流れに沿って下流側ほどその配置数が少なくなるよう配置されている。したがって、下流側ほど冷却水の流路断面は小さくなり冷却効果が小さくなる。

こうして構成された実施例の CO 選択酸化装置 3 0 は、全体として水素リッチガスの流れに沿って下流側ほど、ガスの流路断面積が大きく、ガスの流路抵抗が小さく、導入される空気量が少なく、導入される空気供給管の本数が多く、冷却効果が小さくなるよう構成されている。したがって、空気が導入されることによってガス流量が増加しても、ガスをよどむことなく流すことができると共に CO 選択酸化装置 3 0 の出口における水素リッチガスの吐出圧の増加を防止することができる。この結果、一酸化炭素の水素による炭化水素化の反応や二酸化炭素の一酸化炭素化の反応などの改質反応の逆反応が生じるのを防止することができる。と共に、一酸化炭素の酸化反応を円滑に行なって水素リッチガス中の一酸化炭素濃度を極めて低くすることができる。また、一酸化炭素の酸化反応の進行に応じた量の空気が空気導入管 5 4 ~ 5 8 から導入されるから、水素の酸化反応に優先して一酸化炭素の酸化反応を行なうことができる。しかも、下流側ほど空気供給管の本数を多くして水素リッチガスと空気とが混和し易いようにしたから、一酸化炭素を効率よく酸化することができる。この結果、水素の含有率の高い水素リッチガスを得ることができる。さらに、一酸化炭素の酸化反応の進行に応じて各触媒充填部 4 4 ~ 4 8 を冷却するから、CO 選択酸化装置 3 0 全体を一酸化炭素の酸化反応に適した温度にすることができ。この結果、一酸化炭素の酸化反応

を円滑に行なうことができると共に、水素リッチガス中の一酸化炭素濃度をより低下させることができる。

実施例の改質装置 20 では、水素リッチガスの流れに沿って断面積が 3 段に大きくなるよう形成されたケース 32 を備えたが、水素リッチガスの流れに沿って断面積が一定のケースを備えるものとしてもよい。図 4 に変形例の CO 選択酸化装置 130 の構成の概略を示す。変形例の CO 選択酸化装置 130 の構成のうち実施例の CO 選択酸化装置 30 の構成に相当する構成には 100 を加えた番号を付して図示した。図示するように、変形例の CO 選択酸化装置 130 のケース 132 は、水素リッチガスの流れに対して断面は一定である。しかし、触媒充填部 144 ~ 148 に充填される触媒の担体の粒径を調製することにより、変形例の CO 選択酸化装置 130 でも、全体として水素リッチガスの流れに沿って下流側ほど、ガスの流路断面積が大きく、ガスの流路抵抗が小さく、導入される空気量が少なく、導入される空気供給管の本数が多く、冷却効果が小さくなるよう構成することができる。例えば、触媒充填部 144 ~ 148 に複数の流路に区切るモノリス担体（例えば、図 5 に例示するハニカムチューブなど）に触媒を担持させたものを配置し、下流側になるほどセル数の少ないモノリス担体を用いるものとすれば、下流側ほどガスの流路面積を大きくすると共にガスの流路抵抗を小さなものとすることができる。したがって、この変形例の CO 選択酸化装置 130 でも、前述した実施例の CO 選択酸化装置 30 が奏する効果と同一の効果を奏する他、断面積を変化させないケース 132 を用いることができるから、CO 選択酸化装置 130 の設置を容易にすることができるという効果も奏する。

実施例の CO 選択酸化装置 30 や変形例の CO 選択酸化装置 130 では、水素リッチガスの流れに沿って下流側ほど、ガスの流路断面積が大きく、ガスの流路抵抗が小さく、導入される空気量が少なく、導入される空気供給管の本数が多く、冷却効果が小さくなるよう構成したが、これらの要素のすべてを備える必要はなく、若干の性能は劣るもののその一部の要素を備えないものとしてもよい。例えば、上述のすべての要素から水素リッチガスの流れに沿って下流側ほどガスの流路断面積が大きくなる要素だけを外した構成や、ガスの流路抵抗が小さくなる要素だけ外した構成、導入される空気量が少なくなる要素だけ外した構成、導入さ

れる空気供給管の本数が多くなる要素だけ外した構成、冷却効果が小さくなる要素だけ外した構成などとしてもよく、こうした要素を2以上組み合わせて外した構成としても差し支えない。

実施例のCO選択酸化装置30や変形例のCO選択酸化装置130では、炭化水素系の燃料を水蒸気改質して得られる改質ガス中の一酸化炭素を選択酸化するものとして説明したが、水素リッチガス中の一酸化炭素を酸素の存在下で水素に優先して酸化する装置であれば如何なる水素リッチガスにも適用することができる。したがって、実施例のCO選択酸化装置30や変形例のCO選択酸化装置130では、改質装置20の一部として説明したが、改質装置20の他の構成を備えないものとしてもよいのは勿論、改質装置20の一部である必要もない。

実施例のCO選択酸化装置30や変形例のCO選択酸化装置130では、固体高分子型燃料電池などの一酸化炭素の許容濃度が低い水素消費機関に供給する水素リッチガス中の一酸化炭素を選択酸化するものとして説明したが、如何なる水素消費機関に供給する水素リッチガス中の一酸化炭素を選択酸化するものとしてもよい。

以上、本発明の実施の形態について実施例を用いて説明したが、本発明はこうした実施例に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる形態で実施し得ることは勿論である。

請求の範囲

1. 酸素の存在下で水素リッチガス中の一酸化炭素を水素に優先して酸化する触媒が充填された反応槽を有する一酸化炭素選択酸化装置であって、

前記水素リッチガスの流れに沿って複数箇所から酸素を含有する酸素含有ガスを前記反応槽に供給する酸素含有ガス供給器を備え、

前記反応槽は、前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほどガスの流路断面が大きくなるよう形成されてなる

一酸化炭素選択酸化装置。

2. 前記反応槽は、前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど断面積が大きくなるよう形成されたケースを備える請求の範囲 1 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

3. 前記反応槽は、前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほどセル数の少ないモノリス担体に前記触媒を担持させてなる請求の範囲 1 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

4. 前記酸素含有ガス供給器は、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど該反応槽への酸素量が少なくなるよう前記酸素含有ガスを供給する請求の範囲 1 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

5. 前記酸素含有ガス供給手段は、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど配管本数を多くして前記酸素含有ガスを供給する供給器である請求の範囲 4 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

6. 前記酸素含有ガス供給器は、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど流路断面の小さな配管により前記酸素含有ガスを供給する供給器である請求の範囲 1 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

7. 前記酸素含有ガス供給手段は、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど配管本数を多くして前記酸素含有ガスを供給する供給器である請求の範囲 6 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

8. 前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど該反応槽への冷却効果が低くなるよう該反応槽を冷却する冷却装置を備える請求の範囲 1 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

9. 前記冷却装置は、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど接触面積が小さな流路により冷却媒体を該反応槽に循環させる装置である請求の範囲 8 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

10. 前記冷却装置は、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど流路数を少なくして冷却媒体を該反応槽に循環させる装置である請求の範囲 8 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

1 1. 酸素の存在下で水素リッチガス中の一酸化炭素を水素に優先して酸化する触媒が充填された反応槽を有する一酸化炭素選択酸化装置であって、

前記水素リッチガスの流れに沿って複数箇所から酸素を含有する酸素含有ガスを前記反応槽に供給する酸素含有ガス供給器を備え、

前記反応槽は、前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど充填された触媒相におけるガスの流路抵抗が小さくなるよう触媒を充填してなる

一酸化炭素選択酸化装置。

1 2. 前記反応槽は、触媒相におけるガスの流路抵抗が異なるよう前記触媒を充填した複数の充填部を有する請求の範囲 1 1 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

1 3. 前記反応槽は、前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほどセル数の少ないモノリス担体に前記触媒を担持させてなる請求の範囲 1 2 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

1 4. 前記酸素含有ガス供給器は、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど該反応槽への酸素量が少なくなるよう前記酸素含有ガスを供給する供給器である請求の範囲 1 1 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

1 5. 前記酸素含有ガス供給器は、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど配管本数を多くして前記酸素含有ガスを供給する供給器である請求の範囲 1 4 記載の一酸化炭素選択酸化装置。

16. 前記酸素含有ガス供給器は、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど流路断面の小さな配管により前記酸素含有ガスを供給する供給器である請求の範囲1記載の一酸化炭素選択酸化装置。

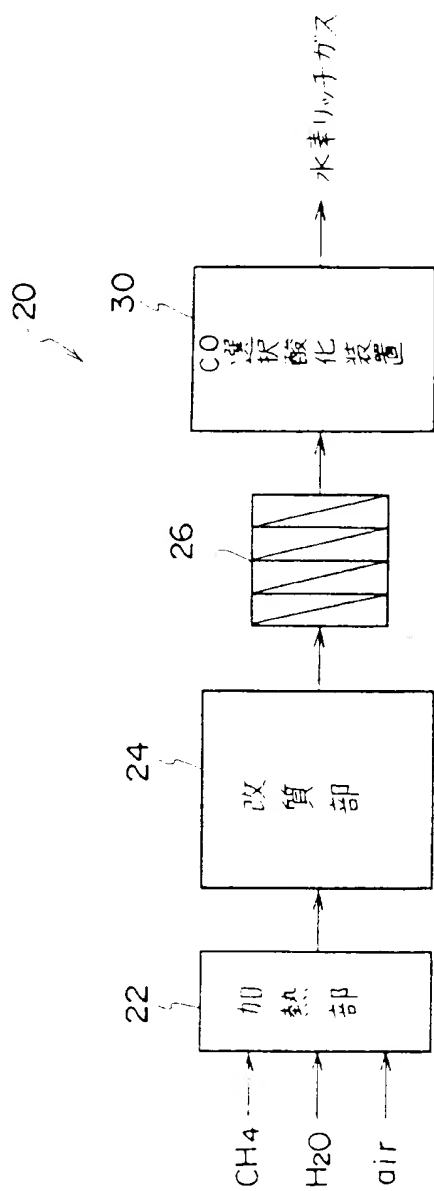
17. 前記酸素含有ガス供給器は、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど配管本数を多くして前記酸素含有ガスを供給する供給器である請求の範囲16記載の一酸化炭素選択酸化装置。

18. 前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど該反応槽への冷却効果が低くなるよう該反応槽を冷却する冷却装置を備える請求の範囲11記載の一酸化炭素選択酸化装置。

19. 前記冷却装置は、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど接触面積が小さな流路により冷却媒体を該反応槽に循環させる装置である請求の範囲18記載の一酸化炭素選択酸化装置。

20. 前記冷却装置は、前記反応槽における前記水素リッチガスの流れに対して下流側ほど流路数を少なくして冷却媒体を該反応槽に循環させる装置である請求の範囲18記載の一酸化炭素選択酸化装置。

図 1



2

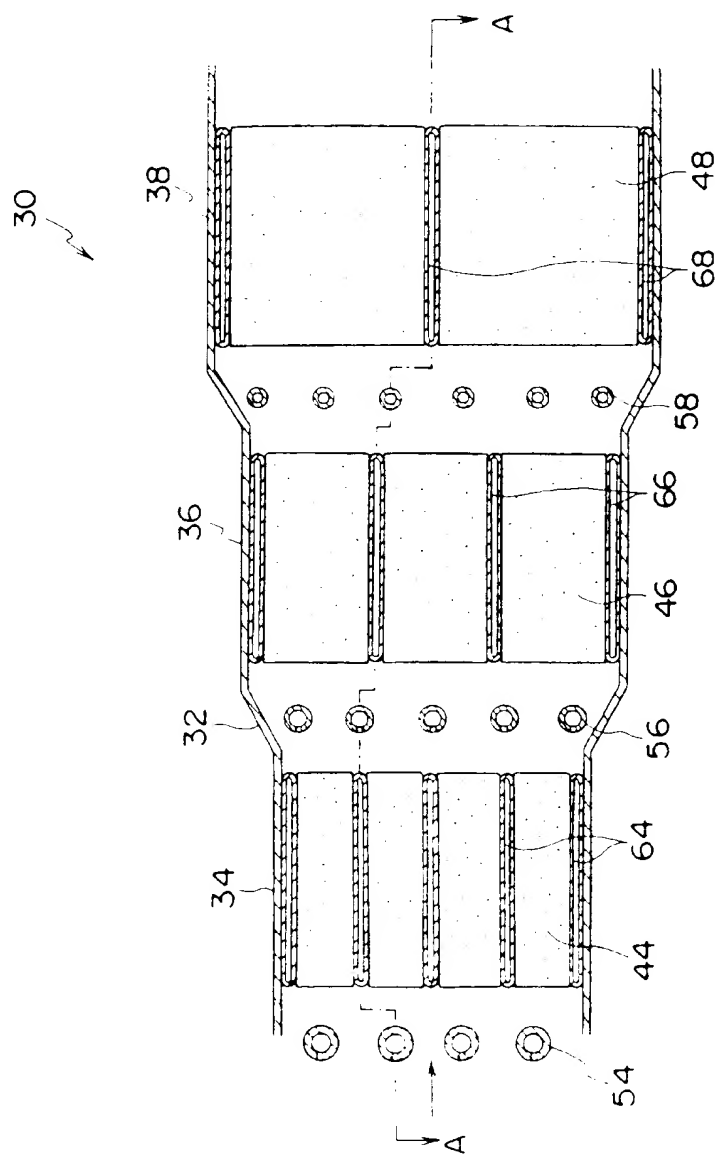
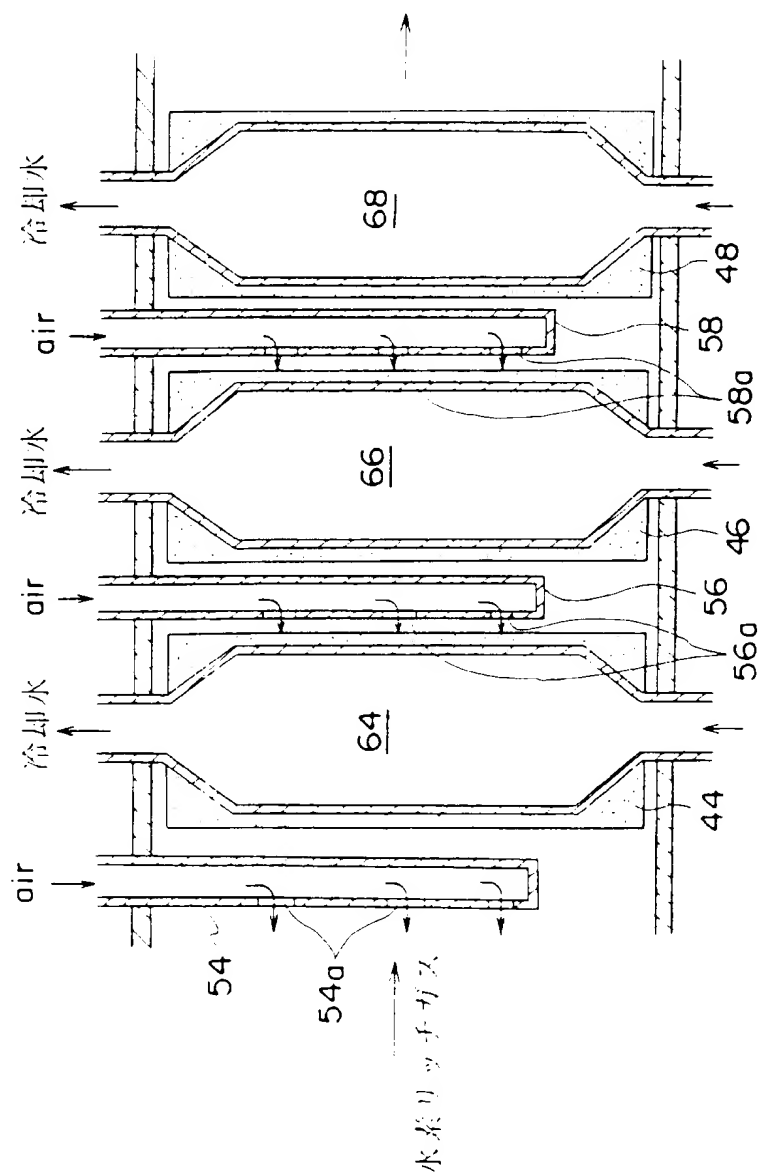


図 3



4

130

132

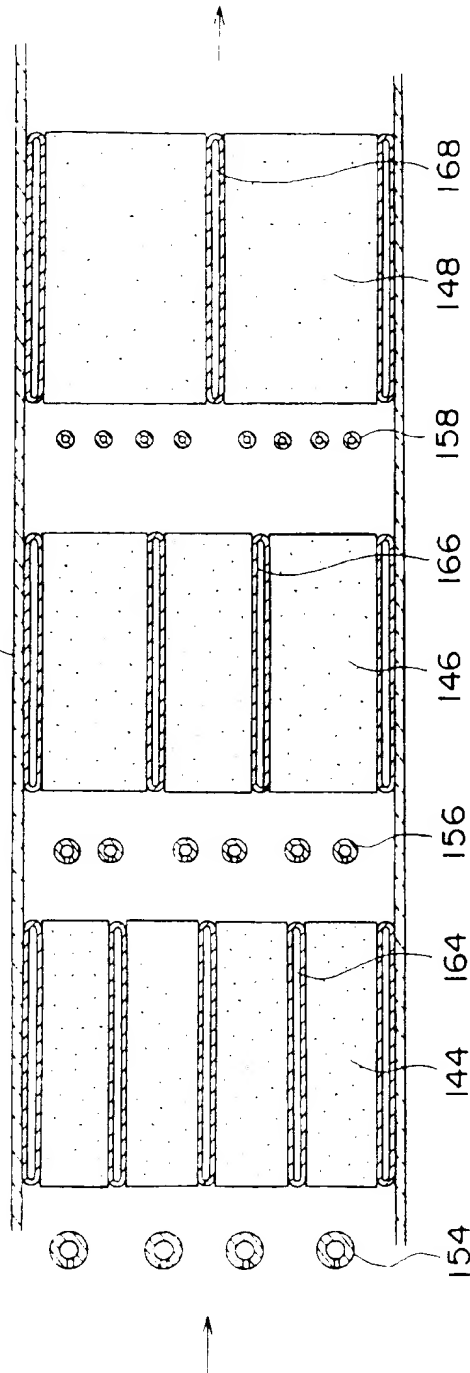
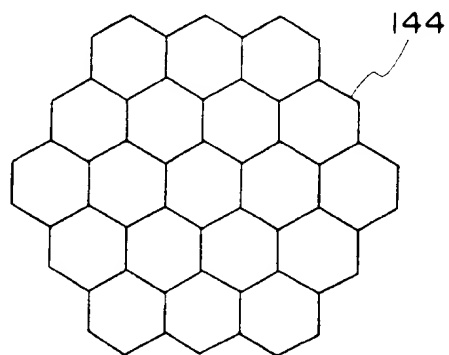


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B3/38, C10K3/04, H01M8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B3/38, C10K3/04, H01M8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	EP, 968958, A (NGK INSULATORS, LTD.), 05 January, 2000 (05.01.00) & JP, 2000-7304, A & JP, 2000-7302, A & JP, 2000-7303, A	1-20
A	JP, 8-47621, A (Toyota Motor Corporation), 20 February, 1996 (20.02.96) (Family: none)	1-20
A	JP, 8-34601, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 February, 1996 (06.02.96) (Family: none)	1-20
A	JP, 7-185303, A (Kabushiki Kaisha Equos Research, et al.), 25 July, 1995 (25.07.95) (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 July, 2000 (05.07.00)

Date of mailing of the international search report
18 July, 2000 (18.07.00)

Name and mailing address of the ISA:
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No

Telephone No

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C01B3/38, C10K3/04, H01M8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C01B3/38, C10K3/04, H01M8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	EP, 968958, A (NGK INSULATORS, LTD.) 5. 1月. 2000 (05. 01. 00), & JP, 2000-7304, A, & JP, 2000-7302, A & JP, 2000-7303, A	1-20
A	JP, 8-47621, A (トヨタ自動車株式会社) 20. 2月. 1996 (20. 02. 96), (ファミリーなし)	1-20
A	JP, 8-34601, A (出光興産株式会社) 6. 2月. 1996 (06. 02. 96), (ファミリーなし)	1-20
A	JP, 7-185303, A (株式会社エフォス・リサーチ, 外1名) 25. 7月. 1995 (25. 07. 95), (ファミリーなし)	1-20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
95. 07. 00国際調査報告の発送日
18. 07. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 美佐子

4G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416